Chemie.

Zur Darstellung hydroaromatischer Amine. Optisch aktive cis-ß-Dekalylamine und Dekalole.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Charlotte Kühn

aus Breslau.

Breslau 1939

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg

Dekan: Prof. Dr. Goetsch
Referent: Prof. Dr. W. Hückel
Korreferent: Prof. Dr. J. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Breslau.

Meinen Eltern
in dankbarer Liebe gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0005

Theoretischer Teil.

Meine Aufgabe in der vorliegenden Arbeit bestand darin, zu versuchen, Amine aus Carbonylverbindungen in gesättigtem ammoniakalischen Alkohol mittels katalytischer Hydrierung darzustellen[1]).

Als einfaches Beispiel wurde die Darstellung des Cyclohexylamins gewählt. Es wurde folgender Weg eingeschlagen: Zunächst wurde versucht, gereinigtes Cyclohexanon im Rührautoklaven mit frisch hergestelltem Nickelkatalysator in reinem gesättigten ammoniakalischen 96%ig. Äthylalkohol in Gegenwart von Wasserstoff bei Zimmertemperatur und 30 Atmosphären zu hydrieren. Nachdem die Hydrierung einen halben Tag gelaufen war, konnte in der herausgenommenen Probe kein Amingeruch festgestellt werden. Es wurde nun dieselbe bei 60° und 30 Atmosphären weiterlaufen gelassen. Aber auch bei dieser Versuchstemperatur konnte in der herausgenommenen Probe kein Amin nachgewiesen werden. Erst bei 120° und 30 Atmosphären führte die Hydrierung des Cyclohexanons zum gewünschten Ziele. In einem neu angesetzten Versuch, bei dem die Temperatur sofort auf 120° gebracht wurde, gelang es, das Cyclohexylamin in 80%ig. Ausbeute zu erhalten. Ein Parallelversuch mit gesättigtem ammoniakalischen Methylalkohol lieferte dasselbe Ergebnis.

Da sowohl Äthyl- als auch Methylalkohol zum gleichen Ziele führten, wurden die folgenden Versuche mit gesättigtem Äthylalkohol ausgeführt. Es wurde nun versucht, das Keton unter den schon angegebenen Versuchsbedingungen in Gegenwart von Kupferchromit-Katalysator zu hydrieren. Auch mit diesem Katalysator wurde das Amin in guter Ausbeute erhalten.

Im Anschluß daran wurde Cyclohexanol unter den schon erwähnten Versuchsbedingungen sowohl mit Nickel- als auch mit Kupferchromit-Katalysator zur Hydrierung angesetzt. Es konnten jedoch nur Spuren von Amin nachgewiesen werden.

Nachdem die Darstellung des Cyclohexylamins gelungen war, wurde versucht, Bornylamin aus aktivem Kampfer unter Verwendung derselben Katalysatoren und unter den gleichen Versuchs-

---

1) E. P. 265 960, 1927; Chem. Zentralbl. 1928, I, 2539.
E. P. 328 381, 1930; Chem. Zentralbl. 1930, II, 983.
E. P. 365 214, 1932; Chem. Zentralbl. 1932, II, 1234.
E. P. 384 314, 1932; Chem. Zentralbl. 1933, I, 1539.
F. P. 781 960; 1935; Chem. Zentralbl. 1936, I, 878.

bedingungen darzustellen. Dabei traten erhebliche Unterschiede auf. Das Bornylamin wurde nur in ganz geringer Ausbeute erhalten und der angewandte Kampfer unumgesetzt zurückgewonnen. Erst bei 190° und 30 Atmosphären wurde Iso-Bornylamin in 10% Ausbeute erhalten. Zu seiner Charakterisierung wurde es in das Hydrochlorid übergeführt und dessen spezifische Drehung bestimmt.

Zum Schluß wurde noch versucht, durch Harnstoffzusatz und durch Druckerhöhung (60 Atmosph.) das Iso-Bornylamin in besserer Ausbeute zu erhalten. Jedoch ohne Erfolg. Selbst bei 190° und 100 Atmosphären, mit und ohne Harnstoffzusatz, wurde die oben angegebene Aminausbeute nicht überschritten.

Nachdem die Darstellung von Aminen im Großen nach dem neuen Hydrierungsverfahren im Autoklaven gelungen war, wurde versucht, Amine im Kleinen nach demselben Verfahren, nur mit Hilfe anderer Katalysatoren und bei Zimmertemperatur durch Hydrierungen in der Schüttelente darzustellen.

Die ersten Versuche wurden mit gereinigtem Cyclohexanon vorgenommen. Dasselbe wurde zunächst mit Pd-Tierkohle-Katalysator in reinem 96%ig. Äthylalkohol, der in Eis-Salzmischung mit Bombenammoniak gesättigt worden war, in der Schüttelente zur Hydrierung angesetzt. Die Hydrierung verlief sehr schlecht. Nach der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes konnten nur Spuren von Cyclohexylamin festgestellt werden. Es wurde daher versucht, durch Änderung der Katalysatormenge sowie durch Änderung der Alkohol- und Ammoniakkonzentrationen zu besseren Ausbeuten an Amin zu gelangen. Trotz dieser vorgenommenen Versuchsänderungen führten die Hydrierungen mit diesem Katalysator nicht zum Ziele.

Es wurde daraufhin versucht, Cyclohexanon mit frisch hergestelltem Adams-Katalysator zu hydrieren. Aber auch diese Versuche blieben erfolglos.

Da Hydrierung des Cyclohexanons mit diesen beiden Katalysatoren zu Cyclohexylamin nicht eintrat, wurde versucht, das frisch hergestellte Platinoxyd mit einer leicht zu hydrierenden Substanz vorzubehandeln. Dazu wurde frisch über Natrium destilliertes Cyclohexen verwandt, das in Eisessig gelöst, mit ungebrauchtem Platinoxyd glatt zum Cyclohexan hydriert wurde. Dieser Katalysator wurde zur Hydrierung des Cyclohexanons verwandt. Mit diesem vorbehandelten Adams-Katalysator verlief die Hydrierung glatt unter Aufnahme der theoretisch berechneten Wasserstoffmenge.

Ich versuchte nun, das Keton anstatt mit vorbehandeltem Adams-Katalysator mit frisch hergestelltem ungebrauchten Willstätter-Katalysator zu hydrieren. Damit verlief die Hydrierung ebenfalls

glatt. Die Ausbeuten an Cyclohexylamin waren die gleichen wie mit dem vorbehandelten Adams-Katalysator.

Außer der Darstellung des Cyclohexylamins wurde versucht, Bornylamin aus aktivem Kampfer mit denselben Katalysatoren und unter den gleichen Versuchsbedingungen darzustellen. Die vorgenommenen Hydrierungsversuche führten aber weder mit Palladium-Tierkohle-Katalysator, noch mit vorbehandeltem Platinoxyd, noch mit gebrauchtem oder ungebrauchtem Willstätter-Katalysator zum Ziele. Es mußte leider festgestellt werden, daß die Hydrierungen des Kampfers auch trotz der vorgenommenen, schon oben angegebenen Versuchsänderungen nicht gingen.

Anschließend wurde versucht, die Hydrierung des Kampfers zum Bornylamin durch Schaffung eines mit Kampfer vorbehandelten Katalysators zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde wieder Cyclohexen mit ungebrauchtem Willstätter-Katalysator in Eisessig hydriert. Derselbe zur weiteren Hydrierung von aktivem Kampfer in Eisessig verwandt. Die Hydrierung zu Isoborneol verlief gut. Mit diesem vorbehandelten Katalysator wurde aktiver Kampfer, in ammoniakalischem Alkohol gelöst, zur Hydrierung angesetzt. Nach der Aufarbeitung derselben zeigte sich, daß Bornylamin in ganz geringer Ausbeute entstanden war, welches jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Bei einem Parallelversuch, in welchem an Stelle des aktiven Kampfers frisch sublimierter synthetischer Kampfer verwandt wurde, konnte nach der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes kein Bornylamingeruch wahrgenommen werden. Es war nicht möglich, den Grund für das Nichtgelingen der Hydrierungen beim Kampfer trotz der verschiedensten vorgenommenen Versuchsänderungen herauszufinden.

Im Anschluß daran wurde versucht, trans-β-Dekalon mit ungebrauchtem Willstätter-Katalysator in gesättigtem ammoniakalischen Äthylalkohol zum trans-β-Dekalylamin zu hydrieren. Dieselbe verlief glatt unter Aufnahme der theoretisch berechneten Wasserstoffmenge. Zur Charakterisierung wurde das erhaltene Amin in die Benzoylverbindung übergeführt. Bei der fraktionierten Kristallisation aus Methylalkohol wurde neben der Benzoylverbindung 174° beim Einengen der methylalkoholischen Lösung ein Benzoylamingemisch vom Schmp. 148° erhalten.

Die vorgenommenen Versuche mit Bernsteinsäureanhydrid waren trotz Versuchsänderungen erfolglos.

Im zweiten Teil meiner Arbeit hatte ich die Aufgabe, cis-β-Dekalylamin + 15° nach der neuen zuletzt angegebenen Vorschrift in größeren Mengen herzustellen und daraus die optischen Antipoden des cis-β-Dekalols + 18/31° darzustellen. Diese sollten dazu dienen, die Schmelzpunktanomalie, die bei dem niedrig schmelzenden cis-β-Dekalol 18/31° beobachtet worden war, aufzuklären[1]).

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des cis-β-Dekalylamins + 15° diente cis-β-Dekalol 105°, das aus festen und flüssigen Dekalolgemischen durch langsame Destillation am Birektifikator und darauffolgendes Umkristallisieren aus Petroläther erhalten wurde. Dasselbe wurde mit Chromsäureanhydrid zum Keton oxydiert und zur Hydrierung angesetzt.

Zur Charakterisierung wurde das erhaltene Amin in die Benzoylverbindung übergeführt. Dabei zeigte sich, daß die beiden isomeren Benzoyl-Dekalylamine Schmp. 202 und 127° etwa zu gleichen Teilen entstanden waren. Das gleiche Ergebnis zeigten auch die Versuche mit gebrauchtem Willstätter-Katalysator.

Meine weitere Aufgabe war, das aus der Benzoylverbindung 202° gewonnene cis-β-Dekalylamin + 15° mit Hilfe einer optisch aktiven Säure in die optischen Antipoden überzuführen. Die vorgenommenen Versuche zur Trennung mit Weinsäure blieben erfolglos.

Am geeignetsten für die Spaltung des Amins erwies sich die optisch aktive d-Kampfer-β-Sulfonsäure mit 1½ Kristallwasser, deren spezifische Drehung in Wasser

$$[\alpha]_D^{20,5^\circ} + 21{,}2^\circ \text{ betrug.}$$

Das erhaltene Umsetzungsprodukt mit der Rohdrehung in Alkohol

$$[\alpha]_D^{18,5^\circ} + 21{,}9^\circ$$

wurde mehrere Male aus Wasser umkristallisiert. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wurden beide rein erhalten.

Die spezifische Drehung des in Wasser schwer löslichen Antipoden betrug in Alkohol

---

1) W. Hückel und K. Kumetat, Ber. *67*, 1890 (1934).

$[\alpha]_D^{20,5^\circ} + 31,45^\circ$.

Diejenige des in Wasser leichter löslichen zeigte in Alkohol einen Wert von

$[\alpha]_D^{18,5^\circ} + 15,14^\circ$.

Aus den beiden erhalten Antipoden mit den oben angegebenen Drehwerten wurde je eine Probe auf freies Amin aufgearbeitet, um daraus die beiden optisch aktiven Hydrochloride und Benzoylamine darzustellen und deren Drehungen bezw. derselben Drehungen und Schmelzpunkte zu bestimmen. Der Schmelzpunkt der beiden aktiven Benzoylamine lag bei 205°. Sie kristallisierten in feinen, glänzenden Nadeln, im Gegensatz zu den Blättchen der inaktiven Benzoylverbindung 202°. Eine Mischung der aktiven Verbindung mit der inaktiven, in gleichem Verhältnis gemischt, schmolz zwischen 198—200°. Dieselben in anderem Verhältnis gemischt, weniger aktives Benzoylamin, schmolzen schon bei 196° und waren bei 200° vollkommen durchgeschmolzen.

Den Dekalylamin-Kampfersulfonaten entsprechen folgende Drehwerte der cis-β-Benzoyl-Dekalylamine und cis-β-Dekalylamin-Hydrochloride.

Benzoyl-Dekalylamin, Schmp. 205° in Chloroform:

$[\alpha]_D^{20,5^\circ} + 1,72^\circ$ $\qquad$ $[\alpha]_D^{21,5^\circ} - 1,68^\circ$

Dekalylamin-Hydrochlorid in Wasser:

$[\alpha]_D^{20,5^\circ} + 15,49^\circ$ $\qquad$ $[\alpha]_D^{20,5^\circ} - 15,53^\circ$

Zur Kontrolle, ob die erhaltenen Antipoden durch die Umsetzung mit d-Kampfer-β-Sulfonsäure schon rein sind, wurden die aus den Dekalylamin-Kampfersulfonaten regenerierten Amine weiter mit α-Brom-d-Kampfer-π-Sulfonsäure umgesetzt.

Die aus den Br-Kampfersulfonaten regenerierten Amine zeigten nach Überführung je einer Probe in die Hydrochloride folgende spezifische Drehwerte in Wasser:

$[\alpha]_D^{19^\circ} + 15,45^\circ$ $\qquad$ $[\alpha]_D^{20^\circ} + 15,40^\circ$.

Aus den übereinstimmenden spezifischen Drehwerten der cis-β-Dekalylamin-Hydrochloride, dargestellt aus den Kampfersulfonaten und Br-Kampfersulfonaten ist ersichtlich, daß die Trennung des cis-β-Dekalylamins + 15° in die optischen Antipoden vollständig gelungen ist. Da dieselben sehr rasch Kohlensäure unter Karbaminatbildung aus der Luft anzogen, war es trotz wiederholt vorgenommener Versuche nicht möglich, die Drehwerte der aktiven Amine zu bestimmen.

Nachdem die beiden optisch aktiven cis-β-Dekalylamine erhalten worden waren, wurden dieselben durch Umsetzung mit salpetriger Säure in die optisch aktiven Dekalole übergeführt. Bei ihrer Destillation im Vakuum wurden zwei Fraktionen erhalten. Die eine bestand aus den zu erwartenden aktiven Dekalolen, während die andere aus Oktalin bestand, das nach Behandlung mit metallischem Natrium einen Drehwert von

$$\alpha_D^{22^\circ} + 23{,}57^\circ$$ aufwies.

Da die optisch aktiven Dekalole nach ihrer Destillation im Vakuum nicht zum Kristallisieren zu bringen waren, wurden sie zu ihrer Reinigung in die sauren Phtalester übergeführt.

Aus den beiden optisch aktiven Phtalestern wurden durch die Umsetzung mit Diazomethan die methylierten Ester dargestellt, um dadurch eine weitere Reinigung derselben zu erreichen. Während der aus dem nach links drehenden Phtalester entstandene methylierte Ester gut kristallisierte, Schmp. 50° und seine spezifischen Drehungen in Alkohol und Chloroform

$$[\alpha]_D^{20^\circ} - 10{,}22^\circ \qquad [\alpha]_D^{21{,}5^\circ} - 9{,}34^\circ$$

bestimmt werden konnten, gelang es nicht, den aus dem nach rechts drehenden Phtalester entstandenen methylierten Ester zum Kristallisieren zu bringen. Leider war es auch nicht möglich, die Reinigung des rechtsdrehenden Phtalesters über ein zweites Derivat vorzunehmen, da nicht genügend Substanz zur Verfügung stand. Es wurde daher versucht, denselben durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln rein zu erhalten. Dieses bereitete große Schwierigkeiten, weil der rechtsdrehende Phtalester größere Beimengungen klebrigen Esters enthielt, die selbst durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel schwer zu entfernen waren. Durch die Methylierung des etwa 14° drehenden Phtalesters wurde seine vollständige Reinigung ermöglicht. Beim Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther wurden große, platte Kristalle des methylierten Esters erhalten, die einen Schmelzpunkt von 46° besaßen, der jedoch nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther den Endwert von 50° ergab. Seine spezifische Drehung in Alkohol von

$$[\alpha]_D^{19^\circ} + 10{,}1^\circ$$

stimmte mit der des nach links drehenden methylierten Esters überein.

Beim Einengen der petrolätherischen Lösung kristallisierten neben den großen, platten Kristallen, die schon oben erwähnt wurden, noch kleine Kriställchen aus, die sich außer durch die Kristall-

form noch im Schmelzpunkt von den anderen Kristallen erheblich unterschieden. Sie besaßen den Rohschmelzpunkt von 56°.

Durch die verschiedenen Kristallformen war es möglich, dieselben mit der Hand auszulesen und beide Formen gesondert zu erhalten. So gelang es auch, die kleinen Kristalle durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther auf den konstanten Schmelzpunkt 58° zu bringen und die spezifische Drehung in Alkohol

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -1{,}66^\circ$$

zu bestimmen. Ihr Mischschmelzpunkt, mit dem neu dargestellten inaktiven methylierten Phtalester 61° des Dekalols 18/31° zu gleichen Teilen gemischt, ergab den Schmelzpunkt 58°.

Der inaktive methylierte Phtalester war aus dem inaktiven Phtalester 151° des cis-β-Dekalols 18/31° durch Methylierung mit Diazomethan dargestellt worden. Der über den methylierten Phtalester regenerierte inaktive Ester zeigte einen erhöhten Schmelzpunkt und zwar schmolz er jetzt bei 152,5°.

Das Auftreten der beiden verschiedenen Kristallformen des aktiven methylierten Phtalesters, die sich sowohl im Schmelzpunkt als auch in der Rotation erheblich voneinander unterschieden, konnte nur auf das Vorhandensein stereoisomerer Alkohole zurückzuführen sein, die sich bei der Verkochung des Amins nebeneinander bilden. Von diesen entsteht aus früheren Erfahrungen am inaktiven Amin jedoch der eine im allgemeinen nur zu etwa 10%, was auch bei der Verkochung des nach rechts drehenden Amins mit salpetriger Säure eingetreten ist. Die Umsetzung des anderen Amins hat jedoch ein stereoisomeres Dekalolgemisch ergeben, in welchem das dem inaktiven cis-β-Dekalol 105° entsprechende optisch aktive Dekalol zu mehr als 10% entstanden sein dürfte; daher ist die Reinigung des optisch aktiven rechtsdrehenden Phtalesters besonders erschwert.

Die großen Rotationsdifferenzen der beiden optisch aktiven Phtalester der cis-β-Dekalole haben damit eine Erklärung gefunden und sind nicht, wie zuerst vermutet wurde, auf Unreinheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Der Grund für die anders verlaufende Umsetzung des linksdrehenden Amins mit salpetriger Säure, die unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wurde, ist nicht anzugeben.

Nachdem die Drehwerte der beiden methylierten Phtalester übereinstimmten, wurden dieselben partiell mit der genau berechneten Menge Ätzkali zu den sauren Phtalestern der aktiven cis-β-Dekalole verseift, um die Rotationswerte der regenerierten sauren Phtalester mit demjenigen des schon vorher erhaltenen Drehwertes des linksdrehenden sauren Phtalesters des cis-β-Dekalols 146° zu verglei-

chen. Die durch partielle Verseifung erhaltenen Phtalester zeigten übereinstimmende Rotations- und Schmelzpunktswerte. Jetzt konnten die beiden aktiven sauren Phtalester als rein angesehen und ihre vollständige Verseifung zu den freien optisch aktiven cis-β-Dekalolen mit 20% Ätzkali vorgenommen werden. Nach der Destillation ergaben die optisch aktiven cis-β-Dekalole den gleichen Schmelzpunkt von 38°. Sie zeigten die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes nicht und besaßen große Kristallisationsfähigkeit im Gegensatz zu der des inaktiven cis-β-Dekalols 18/31°. Die spezifische Drehung des optisch aktiven (+) cis-β-Dekalols 38° betrug in Cyclohexan, Alkohol und Benzol bei verschiedenen Konzentrationen:

$[\alpha]_D^{21°} + 12{,}5°$ in Alkohol doppelte Konzentration

$[\alpha]_D^{21°} + 12{,}42°$ in Alkohol einfache Konzentration

$[\alpha]_D^{21{,}0°} + 3{,}94°$ in Benzol

$[\alpha]_D^{22{,}5°} + 4{,}24°$ in Cyclohexan

die des linksdrehenden cis-β-Dekalols 38° betrug in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{22{,}5°} - 12{,}41°$$

Ferner wurde festgestellt, daß die reinen Antipoden einen verschiedenen Geruch besitzen.

Die nähere Beschreibung über das Verhalten der beiden Antipoden beim Kristallisieren und Schmelzen ist aus dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Der doppelte Schmelzpunkt des cis-β-Dekalols 18/31° rührt also daher, daß aus der Schmelze zunächst das racemische Gemisch als Eutektikum vom Schmp. 18° herauskommt, indem sich allmählich die Racemverbindung vom Schmp. 31° bildet. Letztere ist übrigens polymorph, da sich bei langsamen Erhitzen des Racemats im Temperaturintervall von 30—32° eine zweite Form vom Schmp. 36—37° bildet.

Experimenteller Teil.

Reinigung von Cyclohexanon.

Zur Entfernung von Cyclohexanol wurde das Keton mehrere Tage über Calciumchlorid stehengelassen, darauf anschließend fraktioniert destilliert. Vor- und Nachlauf wurden gesondert aufgefangen. Siedepunkt des Cyclohexanons 157°.

Katalytische Hydrierung des Cyclohexanons + Ammoniak mit Nickelkatalysator.

Normalansatz: 60 g gereinigtes Cyclohexanon wurden in reinem 96%ig. Äthylalkohol, der in Eis-Salzmischung mit Bombenammoniak gesättigt worden war, gelöst und mit 4 g frisch hergestelltem Nickelkatalysator im Rührautoklaven zur Hydrierung angesetzt. Es wurde bei 120° und 30 Atmosphären hydriert. Die Hydrierung wurde einen Tag laufen gelassen. Am nächsten Tage wurde das kalte Hydrierungsprodukt vom Nickelkatalysator abfiltriert, an der Kolonne der Alkohol mit dem überschüssigen Ammoniak abdestilliert. In dem Destillierrückstand wurde das entstandene Cyclohexylamin in Äther aufgenommen und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure unter Kühlung als salzsaures Salz gefällt. Dasselbe wurde abgenutscht, in wenig Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und im Extraktionsapparat von Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Ätznatron getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers an der Spirale wurde das Amin destilliert. Siedepunkt 135°. Ausbeute an Cyclohexylamin 48 g. Mit Kupferchromit-Katalysator wurde dieselbe Menge an Amin erhalten.

Katalytische Hydrierung des Kampfers + Ammoniak mit Nickelkatalysator.

50 g aktiver Kampfer wurden in 300 ccm gesättigtem ammoniakalischen Äthylalkohol gelöst und in Gegenwart von 10 g frisch hergestelltem Nickelkatalysator bei 190° und 30 Atmosphären hydriert. Am nächsten Tage wurde das kalte Reaktionsprodukt vom Katalysator abfiltriert. Ein widerlicher, ätherartiger Beigeruch trat bei der Hydrierung auf. Der Alkohol und das überschüssige Ammoniak wurde an der Kolonne abdestilliert. In den Destillierrückstand wurde verdünnte Salzsäure gegeben und auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten wurde der nicht umgesetzte ausgeschiedene Kampfer abfiltriert, durch die wäßrige, salzsaure Lösung Wasserdampf geblasen. Die im Kolben zurückgebliebene Lösung wurde stark alkalisch gemacht (Überschuß von Ätzkali) und das freigewordene Amin ebenfalls mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destil-

lat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Ätznatron getrocknet. Das in der getrockneten ätherischen Lösung enthaltene Bornylamin wurde anschließend zu seiner Charakterisierung in das Hydrochlorid übergeführt. Ausbeute an Amin 10%.

Darstellung des Iso-Bornylamin-Hydrochlorids.

In die trockene ätherische Lösung wurde unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Alsbald schied sich das Bornylamin-Hydrochlorid aus. Es wurde abgenutscht und dessen spez. Drehung in Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22^\circ} = -44{,}2^\circ$$

Katalytische Hydrierung des Kampfers + Ammoniak mit Nickelkatalysator unter Harnstoffzusatz.

50 g Kampfer, 300 ccm gesättigter ammoniakalischer Äthylalkohol, 10 g Nickelkatalysator, 20 g Harnstoff bei 190° und 60 Atmosphären. Ausbeute an Amin wie oben.

Herstellung des Pd-Tierkohle-Katalysators.

Zu 100 ccm heißer, wässeriger, schwach salzsaurer Palladiumchlorürlösung, die 4 g Palladium enthielt, wurden 12 g Tierkohle (carbo medicinale Merck) gegeben, und unter häufigem Umschwenken und Erwärmen auf dem Wasserbad wurde in einen verkorkten, mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kolben solange reiner Wasserstoff eingeleitet, bis keine weitere Entfärbung mehr eintrat. Dann wurde der Katalysator abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Katalytische Hydrierung des Cyclohexanons mit Pd-Tierkohle-Katalysator.

3 g Cyclohexanon wurden in 25 ccm reinem 96%ig. Äthlalkohol gelöst, der in Eis-Salzmischung mit Bombenammoniak gesättigt worden war und mit 0,5 g des hergestellten Pd-Tierkohle-Katalysators in der Schüttelente zur Hydrierung angesetzt. Es trat keine Aufnahme von Wasserstoff ein. Auch mit der doppelten Katalysatormenge trat keine Hydrierung ein.

Herstellung des Adams-Katalysators.

50 ccm Platinchlorwasserstoffsäure (5 g Platin enthaltend) wurden mit 80 g Natriumnitrat im Platintiegel unter ständigem Rühren durch gelindes Erhitzen zur Trockne eingedampft. Die Temperatur wurde innerhalb von 10 Minuten auf 350—370° gesteigert; dabei kam die Mischung ins Schmelzen, und es schied sich Platinoxyd aus. Es trat heftiges Schäumen auf, das nach ungefähr ¼ Std. be-

endet war. Sie wurde noch ½ Std. auf dieser Temperatur gehalten. Die heiße Masse wurde in 100 ccm dest. Wasser geschüttet, durch ein gehärtetes Filter filtriert und bis zur vollständigen Entfernung von Salpetersäure mit destilliertem Wasser gewaschen.

Katalytische Hydrierung von Cyclohexen mit Adams-Katalysator.

2 g frisch destilliertes Cyclohexen, in 5 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 0,2 g frisch hergestelltem Platinoxyd-Katalysator zur Hydrierung in der Schüttelente angesetzt. Nach ¼ Std. war die theoretisch berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator abdekantiert, derselbe mehrere Male mit Eisessig nachgewaschen und anschließend zur Hydrierung von Cyclohexanon verwandt.

Katalytische Hydrierung von Cyclohexanon + Ammoniak mit vorbehandeltem Adams-Katalysator.

10 g gereinigtes Cyclohexanon wurden in 70 ccm gesättigtem ammoniakalischen Äthylalkohol gelöst und mit dem oben beschriebenen, vorbehandelten Katalysator zur Hydrierung angesetzt. Die Hydrierung verlief gut. Innerhalb von 2 Std. wurde die theoretisch berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach beendeter Hydrierung wurde das Hydrierungsprodukt vorsichtig vom Katalysator abdekantiert, derselbe mehrere Male mit reinem 96%ig. Äthylalkohol gewaschen und gleich anschließend zu weiteren Hydrierungen verwandt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und überschüssigen Ammoniaks an der Kolonne wurde der Destillierrückstand in Äther aufgenommen, derselbe unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Abtrennen des Äthers von der wäßrigen, salzsauren Schicht wurde dieselbe unter Kühlung mit Ätzkali alkalisch gemacht, das freiwerdende Amin in Äther aufgenommen, und die wäßrige alkalische Lösung noch einige Male gut mit Äther durchgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des getrockneten Äthers an der Spirale wurden 8 g reines Cyclohexylamin erhalten.

Herstellung des Willstätter-Katalysators.

50 ccm der etwas salzsäurehaltigen Platinchlorwasserstofflösung, hergestellt aus 5 g Platin, wurden mit 95 ccm 33%ig. Formaldehyd vermischt und nach Abkühlen auf —10° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 262 g 50% KOH versetzt, so langsam, daß die Temperatur 4—6° nicht überstieg. Darauf wurde die Flüssigkeit unter lebhaftem Rühren erwärmt, während ½ Std. auf 55—60°. Der Platinmohr setzte sich klar ab und ließ sich gut abdekantieren. Er wurde solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis kein

Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Es wurde anschließend im Exsikkator getrocknet.

Katalytische Hydrierung von Cyclohexanon + Ammoniak mit frisch hergestelltem Platinmohr.

Normalansatz:

10 g Cyclohexanon wurden wieder in 70 ccm gesättigtem ammoniakalischen Äthylalkohol gelöst und mit 0,5 g frisch hergestelltem Platinmohr zur Hydrierung angesetzt. Dieselbe verlief glatt. Die Ausbeute an Amin war die gleiche wie mit vorbehandeltem Adams-Katalysator.

Katalytische Hydrierung von aktivem Kampfer + Ammoniak mit vorbehandeltem Adams-Katalysator.

1,2 g aktiver Kampfer, in 10 ccm reinem Eisessig gelöst, wurden mit vorbehandeltem Adams-Katalysator (mit diesem war Cyclohexen hydriert worden) hydriert. Die Hydrierung verlief glatt. Dieser Katalysator wurde mehrere Male mit reinem Äthylalkohol gewaschen, durch kurzes Schütteln mit Luft aktiviert und zur sofortigen Hydrierung von aktivem Kampfer verwandt. Das Hydrierungsprodukt wurde in der schon beim Cyclohexylamin angegebenen Weise aufgearbeitet. Es konnten geringe Mengen von Bornylamin durch den Geruch wahrgenommen werden.

In einem Parallelversuch, unter denselben Versuchsbedingungen vorgenommen, nur mit frisch sublimiertem synthetischen Kampfer, konnte kein Bornylamingeruch wahrgenommen werden.

Katalytische Hydrierung des trans-β-Dekalons + Ammoniak mit Willstätter-Katalysator.

2 g trans-β-Dekalon, in 10 ccm gesättigtem ammoniakalischen Äthylalkohol gelöst, wurden mit 0,1 g ungebrauchtem Platinmohr in der Schüttelente hydriert unter Aufnahme der theoretischen Wasstoffmenge. Das Hydrierungsprodukt wurde, wie schon angegeben, aufgearbeitet und in die Benzoylverbindung übergeführt.

Benzoylierung des entstandenen trans-β-Dekalylamins.

1,8 g trans-β-Dekalylamin in trockenem Äther gelöst, wurden mit 2,8 g Benzoesäureanhydrid in wenig absolutem Äther gelöst, versetzt. Das Benzoylamin fiel sofort aus. Nach einigen Stunden wurde der Äther abdestilliert und die erhaltene Benzoylverbindung auf dem Wasserbad mit 10%ig. Natronlauge erwärmt, um unverbrauchtes Anhydrid zu entfernen. In der Kälte schied sich die Benzoylverbindung fest aus; sie wurde abgenutscht, mit verd. Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Beim Umkristallisieren der Benzoylverbindung aus Methylalkohol zeigte sich, daß die beiden bekannten isomeren trans-β-Benzoyl-Dekalylamine, Schmp. 174 und 177°, entstanden waren, denen die Acetylverbindungen 163 und 130° entsprachen. Die beiden Benzoylverbindungen 174 und 177° zu gleichen Teilen gemischt, ergaben eine erhebliche Schmelzpunktsdepression; der Schmelzpunkt lag bei 147/148°.

Darstellung des cis-β-Dekalols 105°.

cis-β-Dekalol 105° wurde aus flüssigem und festen Dekalolgemischen durch langsame Destillation im Vakuum am Birektifikator und darauffolgende fraktionierte Kristallisation aus 30—50, 50—70 und zuletzt aus 70—90° siedendem Petroläther gewonnen. Es wurden auf diese Weise einige hundert Gramm reines Dekalol 105° erhalten.

Chromsäure-Oxydation des cis-β-Dekalols 105° zum Keton.

30 g cis-β-Dekalol 105° wurden in 90 g Eisessig mit einer Lösung von 18 g Chromsäureanhydrid in 18 ccm destilliertem Wasser oxydiert. Die Lösung wurde handwarm. Das Oxydationsprodukt blieb über Nacht stehen, wurde am nächsten Tage mit Wasser verdünnt und das entstandene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das Wasserdampfdestillat wurde ausgeäthert. Die mit in den Äther gegangene Essigsäure wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert, dann mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung des Ketons mit Natriumsulfat getrocknet, dasselbe nach dem Trocknen des Äthers abfiltriert und der Äther an der Kolonne abdestilliert. Das übriggebliebene Keton wurde im Vakuum destilliert. Siedepunkt 115—116°. Ausbeute an cis-β-Dekalon 24 g = 80% d. Theorie.

Katalytische Hydrierung des cis-β-Dekalons.

Es wurde zunächst wieder versucht, das Keton mit gesättigtem ammoniakalischen Äthylalkohol in Gegenwart von Pd-Tierkohle-Katalysator zu hydrieren. Jedoch auch hier führte die Anwendung desselben wieder nicht zum gewünschten Ziele. Auch bei den vorgenommenen Versuchen mit frisch hergestelltem, ungebrauchten Adams-Katalysator erwies sich derselbe als ungeeignet, trotz wieder genauester Einhaltung der schon vorher angegebenen Versuchsänderungen. Es kam also nur noch für das Gelingen der Hydrierung des cis-β-Dekalons der schon beschriebene vorbehandelte Adams- oder der ungebrauchte Willstätter-Katalysator in Frage. Mit diesen beiden verliefen die Hydrierungen des Ketons glatt unter Aufnahme der theoretisch berechneten Wasserstoffmenge. Es zeigte sich von neuem, daß die Auswahl dieser beiden Katalysato-

ren für die Darstellung von Aminen aus Carbonylverbindungen mittels katalytischer Hydrierung in der Schüttelente am geeignetsten ist.

Normalansatz mit Willstätter-Katalysator:

10 g cis-β-Dekalon wurden in 70 ccm reinem 96%ig. Äthylalkohol, der in Eis-Salzmischung mit Ammoniak gesättigt worden war, mit 0,5 g ungebrauchtem Willstätter-Katalysator in der Schüttelente hydriert. Es wurden 1½ Ltr. Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator abdekantiert, derselbe mit reinem 96%ig. Äthylalkohol gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und überschüssigen Ammoniaks an der Kolonne wurde der Destillierrückstand in Äther aufgenommen, derselbe unter Kühlung mit verd. Salzsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Abtrennen desselben von der salzsauren, wäßrigen Lösung wurde dieselbe unter Kühlung mit Ätzkali alkalisch gemacht. Das dabei freiwerdende Amin wurde in Äther aufgenommen; die wäßrige, alkalische Lösung noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit Ätzkali getrocknet und anschließend in die Benzoylverbindung übergeführt.

Benzoylierung des entstandenen Amins.

Das durch die oben angegebene Hydrierung in absolutem Äther enthaltene Amin wurde mit 15 g Benzoesäureanhydrid, in wenig absolutem Äther gelöst, langsam versetzt. Die Benzoylverbindung fiel sofort kristallin aus. Nach einigen Stunden wurde der Äther abdekantiert, die erhaltene Benzoylverbindung auf dem Wasserbad zur Entfernung unverbrauchten Anhydrids mit 10%ig. Ätznatron erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das wieder fest gewordene Benzoylamin abgenutscht, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Rohschmelzpunkt bestimmt. Es schmolz bei 200°. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol und Toluol konnte schmelzpunktreines Benzoylamin 202° erhalten werden.

Aus dem abdekantierten Äther wurde beim Einengen desselben neben der schon erhaltenen Benzoylverbindung 202° noch eine zweite isoliert, die den Rohschmelzpunkt 120° besaß. Nach dem Umkristallisieren wurde das schon bekannte Benzoylamin 127° erhalten.

Es wurden so größere Mengen cis-β-Benzoyldekalylamin 202° in feinen, glänzenden Blättchen hergestellt. Zu bemerken ist, daß der angewandte Katalysator zu 7—8 Hydrierungen hintereinander benutzt wurde, ohne die Ausbeute an den beiden entstandenen stereoisomeren Aminen zu verringern oder zu Gunsten des einen

zu verschieben. Zu diesem Zweck wurde der Katalysator zwischendurch durch öfteres Schütteln mit Luft aktiviert.

Spaltung des cis-β-Benzoyl-Dekalylamins 202°.

Um aus dem in größeren Mengen erhaltenen cis-β-Benzoyl-Dekalylamin 202° das zugehörige Amin zu regenerieren, wurden 150 g im Autoklaven innerhalb 6 Std. bei 150—160° mit 250 g 20%ig. Salzsäure gespalten. Bei der Aufarbeitung wurde die überschüssige Salzsäure mit Ätzkali neutralisiert. Aus dem entstandenen Dekalylaminhydrochlorid wurde das Amin mit einem Überschuß von Ätzkali in Freiheit gesetzt, das Amin mit Wasserdampf behandelt, das Destillat ausgeäthert und der Äther über Ätzkali getrocknet. Der Äther wurde nach dem Trocknen an der Spirale abdestilliert und das zurückgebliebene Amin unter Einleiten von Stickstoff im Vakuum destilliert. Ausbeute an Amin 95 g.

Spaltung des cis-β-Dekalylamins + 15° in seine optischen Antipoden mit d-Kampfer-β-Sulfonsäure.

95 g cis-Amin + 15°, in 150 cm reinem 96%ig. Äthylalkohol gelöst, wurden mit 145 g d-Kampfer-β-Sulfonsäure, die ebenfalls in 150 ccm reinem 96%ig. Äthylalkohol gelöst war, in der Kälte versetzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde nach dem Stehen über Nacht der Alkohol abdestilliert, das Umsetzungsprodukt auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Davon wurde in reinem 96%ig. Äthylalkohol die Rohdrehung im 2 dm-Rohr bestimmt; 0,2168 g Substanz in 5 ccm Lösung bei 18,5°.

$$[\alpha]_D^{18,5^\circ} + 21,9^\circ.$$

Das gesamte Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert. In der Kälte kristallisierten weiche, seidige, nadelförmige Büschel des schwer löslichen Dekalylamin-Kampfersulfonates aus. Sie wurden abgenutscht und wieder aus Wasser umkristallisiert. Ihre Drehung wurde wieder in Alkohol bestimmt: im 2 dm-Rohr; 0,2430 g Substanz zu 5 ccm Lösung bei 19,5°.

$$[\alpha]_D + 2,93^\circ. \qquad [\alpha]_D^{19,5} + 30,14^\circ$$

Beim weiteren Umkristallisieren aus Wasser wurde als Endwert der spezifischen Drehung des in Wasser schwer löslichen Dekalylamin-Kampfersulfonates folgender Wert gefunden:

Im 2 dm-Rohr; in reinem 96%ig. Äthylalkohol 0,3681 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 20,5°;

$$\alpha_D + 4,63^\circ; \text{ daraus } [\alpha]_D^{20,5^\circ} + 31,45^\circ.$$

Die wäßrigen Mutterlaugen des in Wasser leicht löslichen Dekalylamin-Kampfersulfonates wurden im Vakuum eingeengt; dabei kristallisierte das leichter lösliche Salz ebenfalls in weichen, seidigen Kristallen aus. Seine Rohdrehung im 2 dm-Rohr in reinem 96%ig. Äthylalkohol: 0,2807 g Substanz auf 5 ccm Lösung bei 20°, betrug

$$[\alpha]_D^{20^\circ} + 18{,}70^\circ.$$

Nach wiederholtem Umkristallisieren des leicht löslichen Salzes in Wasser wurde als Endwert der Drehung in Alkohol im 2 dm-Rohr, 0,3797 g Substanz auf 5 ccm Lösung, t =18,5°, folgender Wert erhalten:

$$\alpha_D + 2{,}30^\circ; \qquad [\alpha]_D^{18{,}5} + 15{,}14^\circ.$$

Durch die verschiedene Löslichkeit und gute Kristallisationsfähigkeit des entstandenen d- und l-Salzes in Wasser konnte die Trennung der beiden Antipoden erreicht werden.

Darstellung der optisch aktiven Dekalylamin-Hydrochloride.

2 g Dekalylamin-Kampfersulfonat $[\alpha]_D^{20{,}5^\circ} + 31{,}45^\circ$ und
2 g Dekalylamin-Kampfersulfonat $[\alpha]_D^{18{,}5^\circ} + 15{,}14^\circ$

wurden in Wasser gelöst, unter Kühlung mit überschüssigem Ätzkali die Amine in Freiheit gesetzt, dieselben in Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit Ätzkali getrocknet. In denselben wurde unter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die ausgeschiedenen Hydrochloride wurden abgenutscht und ihre Drehung in Wasser bestimmt. Drehung des Hydrochlorids in Wasser aus dem schwer löslichen Salz: im 1 dm-Rohr; 0,2162 g Substanz auf 5 ccm Lösung bei 20,5°:

$$[\alpha]_D^{20{,}5^\circ} + 15{,}49^\circ; \qquad \alpha_D + 0{,}67^\circ$$

Hydrochlorid aus dem leichter löslichen Salz: im 1 dm-Rohr; 0,2156 g Subst. auf 5 ccm Lösung bei 20,5°:

$$[\alpha]_D^{20{,}5^\circ} - 15{,}53^\circ; \qquad \alpha_D - 0{,}67^\circ$$

Darstellung der optisch aktiven Benzoyl-Dekalylamine.

2,5 g Dekalylamin-Kampfersulfonat $[\alpha]_D^{20{,}5^\circ} + 31{,}45^\circ$ und
2,5 g Dekalylamin-Kampfersulfonat $[\alpha]_D^{18{,}5^\circ} + 15{,}14^\circ$,

wurden wieder in Wasser gelöst, unter Kühlung die zugehörigen Amine mit Ätzkali freigemacht; dieselben in Äther aufgenommen. Dieser wurde mit Ätzkali getrocknet. Die trockene ätherische Lösung wurde mit Benzoesäureanhydrid, in absolutem Äther gelöst, versetzt. Die Benzoylamine fielen sofort aus. Nach einigen Stun-

den wurde der Äther abdestilliert, zur Entfernung überschüssigen Anhydrids mit verdünnter Natronlauge versetzt und ½ Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich die Benzoylamine aus. Sie wurden abgenutscht, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ihre Rohschmelzpunkte betrugen 204°. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol wurden seidige Nadeln erhalten, die bei 205° schmolzen. Ihr Mischschmelzpunkt mit der inaktiven Benzoylverbindung 202°, zu gleichen Teilen gemischt, lag bei 198—200°; mit weniger aktivem Benzoyl-Dekalylamin wurde der Mischschmelzpunkt 196—200° erhalten.

Die beiden optisch aktiven Benzoyl-Dekalylamine 205° zeigten in Chloroform folgende spezifische Drehungen:

$[\alpha]_D^{20,5°} + 1,72°$
$\alpha_D + 0,10°.$

im 2 dm-Rohr; 0,1449 g Substanz auf 5 ccm Lösung bei 20,5°.

$[\alpha]_D^{21,5°} - 1,68°$
$\alpha_D - 0,10°$

im 2 dm-Rohr; 0,1488 g Substanz in 5 ccm Lösung bei 21,5°.

Die beiden optisch aktiven cis-β-Benzoyl-Dekalylamine zeigten auch in der doppelten Konzentration in Chloroform dieselben Drehwerte.

Umsetzung der optisch aktiven cis-β-Dekalylamine mit πα-Br-d-Kampfer- -Sulfonsäure.

Da mir diese Säure nicht zur Verfügung stand und größere Mengen davon benötigt wurden, ihre Darstellung nach dem Verfahren von Kipping und Pope[1]) nur sehr schlechte Ausbeuten und nur ein unreines Produkt lieferte, wurde die Säure aus aktivem Bromcampher und rauchender Schwefelsäure von ganz bestimmter Dichte nach einem neu erprobten Verfahren[1]) von F. Hein und H. Regler dargestellt.

Die reine Säure zeigte einen Drehwert in Wasser von:

$\alpha_D + 12,52°$: $[\alpha]_D^{21°} + 85°$

im 2 dm-Rohr; 0,3680 g Substanz auf 5 ccm Lösung bei 21°.

100 g Dekalylamin-Kampfersulfonat
$[\alpha]_D^{20,5°} + 31,45°$

wurden auf freies Amin verarbeitet. Die daraus erhaltenen 42 g reines, optisch aktives cis-β-Dekalylamin wurden mit der berech-

1) Kipping u. Pope, J. chem. Soc. *67*, 356 (1895).
1) F. Hein u. H. Regler, J. f. pr. Ch. (2) 148, 1 (1937).

neten Menge α-Br-d-Kampfer-π-Sulfonsäure, die in Wasser gelöst war, versetzt und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und aus wässerigem 10%ig. vergällten Äthylalkohol umkristallisiert. In der Kälte schieden sich glänzende, federartige Kristalle aus, die abgenutscht wurden. Eine Probe wurde im Exsikkator getrocknet und seine Drehung in reinem 96%ig. Äthylalkohol bestimmt: Rohdrehung:

$$[\alpha]_D^{20,5^\circ} + 66,8^\circ;$$

im 2 dm-Rohr; 0,3696 g Substanz auf 5 ccm Lösung bei 20,5°.

Durch wiederholtes Umkristallisieren des erhaltenen Rohproduktes aus 10%ig. wässerigem Äthylalkohol wurde als Endwert der Drehung in Alkohol erhalten:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} + 73,4^\circ$$
$$\alpha_D + 10,65^\circ$$

im 2 dm-Rohr in reinem 96%ig. Äthylalkohol; 0,3624 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 20°.

Es wurden 85 g reinstes Dekalylamin-Bromcampfersulfonat erhalten.

80 g Dekalylamin-Kampfersulfonat wurden auf freies

$$[\alpha]_D^{18,5^\circ} + 15,14^\circ$$

Amin verarbeitet. Die 33 g optisch aktives cis-β-Dekalylamin wurden mit der berechneten Menge α-Br-d-Kampfer-π-Sulfonsäure, die in Wasser gelöst war, in der Kälte versetzt. Nach 24 Std. wurde das Reaktionsprodukt wie oben angegeben aufgearbeitet. Das Rohprodukt hatte folgenden spezifischen Drehwert:

$$[\alpha]_D^{19^\circ} + 60,6^\circ$$

im 2 dm-Rohr in Äthylalkohol; 0,3636 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 19°.

Nach wiederholtem Umkristallisieren desselben aus 10%ig. wässerigem Äthylalkohol wurde als Endwert der Rotation gefunden:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} + 61,5^\circ$$

im 2 dm-Rohr in Äthylalkohol; 0,3654 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 20°.

Es wurden 70 g Dekalylamin-Bromcamphersulfonat erhalten.

Darstellung der optisch aktiven Dekalylamin-Hydrochloride.

Aus 1,5 g Dekalylamin-Br-Kampfersulfonat $[\alpha]_D + 73,4^\circ$
aus 1,5 g Dekalylamin-Br-Kampfersulfonat $[\alpha]_D + 61,5^\circ$

wurden die zugehörigen Amine in Freiheit gesetzt und in die ent-

sprechenden Hydrochloride übergeführt, um deren spezifische Drehungen zu bestimmen.

$[\alpha]_D^{19°} + 15{,}45°$
$\alpha_D + 0{,}66°$

im 1 dm-Rohr in destill. Wasser 0,2135 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 19°.

$[\alpha]_D^{20{,}5°} - 15{,}40°$
$\alpha_D - 0{,}67°$

im 1 dm-Rohr; 0,2175 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 20,5°.

Die Hydrochloride zeigten praktisch dieselben Drehwerte wie vorher.

Darstellung der optisch aktiven cis-β-Dekalylamine aus den Dekalylamin-Bromcamphersulfonaten.

Die beiden optisch aktiven Bromcampfersulfonate wurden auf freies Amin verarbeitet. Es wurden das d- wie das l-Amin im Vakuum bei 46 mm und 136° im Stickstoffstrom destilliert. Die Amine kristallisierten schon bei Zimmertemperatur und zeigten beide den gleichen Schmelzpunkt von + 30,5°. Ihre Drehungen konnten nicht bestimmt werden, da sie sehr stark Kohlensäure aus der Luft anzogen.

Aus 85 g reinstem Dekalylamin-Bromcampfersulfat $[\alpha]_D + 73{,}4°$ wurden 27 g reines Amin erhalten.

Aus den 70 g reinen Dekalylamin-Bromcampfersulfonat $[\alpha]_D + 61{,}5°$ wurden 22 g reines Amin erhalten.

Acetylverbindungen der optisch aktiven cis-β-Dekalylamine + 30,5°.

Die Destillationsrückstände der optisch aktiven cis-β-Dekalylamine + 30,5° wurden mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Anhydridgeruch mehr wahrzunehmen war. In die Reaktionsprodukte wurde etwas Wasser gegeben. Sie wurden anschließend alkalisch gemacht. Die ausgefallenen Acetylverbindungen wurden ausgeäthert, und die ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers kristallisierten die Acetyl-Dekalylamine sofort aus. Ihr Rohschmelzpunkt lag bei 169°. Nach dem Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther lag ihr Schmelzpunkt bei 173°. Beim Wiederaufschmelzen wurde derselbe Schmelzpunkt gefunden. Die optisch aktiven Acetyl-Dekalylamine kristallisierten wie die inaktive Verbindung in feinen, glänzenden Nadeln. Der Mischschmelzpunkt mit inaktiver Acetylverbindung Schmp. 153°, Mengenverhältnis etwa 1 : 5, ergab eine Depression von 148—150°.

Drehungen der optisch aktiven Acetyl-Dekalylamine 173° in Alkohol.

$[\alpha]_D^{21°} + 21{,}44°$
$\alpha_D + 0{,}35°$
im 2 dm-Rohr; 0,0408 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 21°.
$[\alpha]_D^{23°} - 21{,}35°$
$\alpha_D - 0{,}48°$
im 2 dm-Rohr; 0,0562 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 23°.

Umsetzung der cis-β-Dekalylamine + 30,5° mit salpetriger Säure.

17 g Amin, aus Dekalylamin-Bromcampfersulfonat $[\alpha]_D + 73{,}4°$ erhalten, wurden in 80 ccm 10%ig. Essigsäure gelöst und langsam bei Zimmertemperatur mit einer wäßrigen konzentrierten Lösung von 8,5 g Natriumnitrit umgesetzt. Es trat lebhafte Reaktion ein. Nach Beendigung derselben wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann alkalisch gemacht und 10 Minuten unter Rückfluß gekocht, um entstandenes Acetat zu verseifen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und zur Entfernung nicht umgesetzten Amins mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit Sodalösung und destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Äthers und nach dem Abdestillieren desselben an der Kolonne wurde das erhaltene Dekalol im Vakuum destilliert.

Es wurden folgende zwei Fraktionen erhalten:

I. 4 g ungesättigter Kohlenwasserstoff Sdp.$_{16}$ 84°,
II. 10 g cis-β-Dekalol Sdp.$_{16}$ 130°.

20 g optisch aktives Amin, aus Dekalylamin-Bromcampfersulfonat $[\alpha]_D + 61{,}5°$ erhalten, wurden in 100 ccm 10%ig. Essigsäure gelöst, in der Kälte mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit versetzt. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wurde das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet. Die Destillation ergab folgende Ausbeuten:

I. 6 g ungesättigter Kohlenwasserstoff Sdp.$_{16}$ 84°
II. 11 g cis-β-Dekalol Sdp.$_{16}$ 130°.

Als die optisch aktiven Dekalole nach ihrer Destillation im Vakuum nicht zum Kristallisieren zu bringen waren, wurden sie zu ihrer Reinigung in die sauren Phtalester mit Phtalsäureanhydrid übergeführt.

Saure Phtalester der optisch aktiven cis-β-Dekalole.

10 g cis-β-Dekalol (d) wurden mit 10,5 g Phtalsäureanhydrid 4 Std. im Ölbad auf 140° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt

wurde in 15%ig. Kaliumcarbonatlösung gelöst. Die Neutralteile wurden durch Ausäthern der Lösung entfernt. Aus der karbonatalkalischen Lösung wurden die überschüssige Phtalsäure und der saure Phtalester durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Die Phtalsäure ist darin schwer löslich. Nach dem Trocknen des Chloroforms mit Natriumsulfat wurde der saure Phtalester nach Abdampfen des Lösungsmittels aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Anschließend wurde sein Schmelzpunkt und seine spezifische Drehung in absolutem reinen Äthylalkohol bestimmt. Der Roh-Schmelzpunkt lag bei 144°.

$[\alpha]_D^{22°} = -13{,}48°$

im 1 dm-Rohr in Alkohol; 0,0904 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 22°.

Nach wiederholtem Umkristallisieren des Esters in Benzol-Petroläther wurde der konstante Schmp. 146° erreicht und die spezifische Drehung in reinem abs. Äthylalkohol:

$[\alpha]_D^{20,8°} = -17{,}77°$

$\alpha_D = -0{,}68°$

im 2 dm-Rohr; 0,0955 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 20,8° erhalten.

Der aktive Phtalester 146° mit dem inaktiven Schmp. 151°, in folgendem Verhältnis gemischt, ergab die Schmelzpunktswerte:

1) zu gleichen Teilen 141—142°,
2) mehr aktiver Ester 141—144°.

11 g cis-β-Dekalol (—) wurden mit 11,5 g Phtalsäureanhydrid wie oben beschrieben verestert und aufgearbeitet. Der saure Phtalester, aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, ergab einen anderen Schmelzpunkt und Drehwert. Schmp. 140°. Drehung des Esters in Alkohol:

$[\alpha]_D^{21°} = +9{,}70°$

$\alpha_D = +0{,}40°$

im 2 dm-Rohr; 0,1030 g Subst. auf 5 ccm Lösung; t = 21°.

Es war sehr schwierig, diesen Ester trotz oftmaligem Umkristallisieren aus Benzol, Toluol, Hexahydrotoluol, Petroläther und Mischungen dieser Lösungsmittel auf einen höheren Drehwert zu bringen.

Es zeigte sich in überraschender Weise, daß sich bei der Veresterung der optisch aktiven Dekalole der Drehsinn der entstandenen Phtalester geändert hatte. Es drehte der aus dem (+) Dekalol entstandene saure Ester nach links, der aus dem (—) Dekalol entstandene nach rechts.

Reinigung des bei der Aminverkochung entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

Der aus dem cis-β-Dekalylamin-Bromcampfersulfonat

$[\alpha]_D + 73{,}4°$

durch Verkochung des Amins entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde am Rückflußkühler über Natrium 1½ Std. gekocht, dann direkt aus demselben Kolben über Natrium abdestilliert. Der Siedepunkt des erhaltenen Oktalins bei gewöhnlichem Druck destilliert war 188°. Ausbeute 3,5 g. Drehung desselben in Substanz $\alpha_D^{22°} + 23{,}57°$; $d_4^{20} = 0{,}919$.

Methylierung der sauren Phtalester der optisch aktiven cis-β-Dekalole.

9,5 g Phtalester, Schmp. 146°, wurden in abs. Äther gelöst. In die ätherische Lösung wurde Diazomethan geleitet, das aus 5 g Nitroso-methylurethan und methylalkoholischer Kalilauge erhalten wurde. Nach 24 Std. wurde der Äther abdestilliert und der methylierte Phtalester in wenig 30—50° Petroläther aufgenommen. In der Kälte kristallisierte er aus. Schmp. 50°. Seine spezifische Drehung betrug in Alkohol und Chloroform:

$[\alpha]_D^{20°} - 10{,}22°$
$\alpha_D - 0{,}43°$.

im 2 dm-Rhr in Alkohol; 0,1051 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 20°.

$[\alpha]_D^{21{,}5°} - 9{,}34°$
$\alpha_D - 0{,}40°$

im 2 dm-Rohr in Chloroform; 0,1070 g Subst. auf 5 ccm Lösung; t = 21,5°.

Analyse des methylierten Phtalesters, Schmp. 50°.

4,412 mg Substanz: 11,699 mg CO_2; 3,008 mg H_2O
$C_{19}H_{24}O_4$: Ber. C 72,16%, H 7,60;
Gef. C 72,33%, H 7,62.

Nachdem es endlich geglückt war, eine kleine Hauptfraktion des sauren Phtalesters vom Drehwert $[\alpha]_D + 17°$ zu erhalten, wurde derselbe in den methylierten Ester, wie oben beschrieben, übergeführt, wobei einige Impfkristalle erhalten wurden.

Es wurden nun die 4 g unreinen sauren Phtalesters $[\alpha]_D$ 13—14° in abs. Äther gelöst und mit Diazomethan, aus 2 g Nitrosomethylurethan und methylalkoholischer Kalilauge hergestellt, umgesetzt und in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Der methylierte Phtalester wurde mit den oben erhaltenen Impfkristallen an-

geimpft. Es trat sofortige Kristallisation ein. Er wurde in wenig Petroläther, Sdp. 30—50°, aufgenommen. In der Kälte kristallisierten Kristallplatten vom Schmp. 46° aus. Ihr Schmelzpunkt stieg nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther auf 50°. Es wurde seine spezifische Drehung in abs. Äthylalkohol bestimmt:

$[\alpha]_D^{19°} + 10{,}1°$
$\alpha_D + 0{,}57°.$

im 2 dm-Rohr; 0,1413 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 19°.
Beim Einengen der petrolätherischen Lösungen kristallisierten neben den platten Kristallen noch kleine, körnige Kristalle aus. Sie hatten den Rohschmelzpunkt 56°, der nach dem Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther auf 58° anstieg. Ihre Drehung betrug in absol. Äthylalkohol:

$[\alpha]_D^{20°} - 1{,}66°$
$\alpha_D - 0{,}05°.$

im 2 dm-Rohr; 0,0752 g Subst. auf 5 ccm Lösung; t = 20°.

Methylierung des inaktiven Phtalesters des cis-β-Dekalols 18.

1,5 g inaktiver Phtalester, Schmp. 151°, wurde mit Diazomethan methyliert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, war der Schmelzpunkt 61°. Sein Mischschmelzpunkt mit dem aktiven cis-β-Dekalol-methylphtalat 50°, zu gleichen Teilen gemischt, betrug 58°.

Analyse des inaktiven methylierten Phtalesters des cis-β-Dekalols 18.

4,745 mg Subst.: 12,551 mg CO_2, 3,223 mg H_2O

$C_{19}H_{24}O_4$: Ber. 72,16% C, 7,60% H,
Gef. 72,20% C, 7,65% H.

Partielle Verseifung des inaktiven methylierten Phtalesters.

0,983 g inaktiver methylierter Phtalester, Schmp. 61°, wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und mit 4,28 ccm 0,756/10-nKOH versetzt und mehrere Tage stehengelassen. Der verseifte Phtalester wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schied er sich rein weiß aus. Nach einigen Stunden wurde er abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, zeigte der über den methylierten Phtalester gereinigte inaktive Ester einen erhöhten Schmelzpunkt von 152,5°.

Partielle Verseifung der aktiven cis-β-Dekalol-methyl-phtalate.

8,387 g des methylierten Phtalesters $[\alpha]_D$ — 10,22° wurden, in 70 ccm Alkohol gelöst, mit 36,5 ccm 0,756/10-n KOH versetzt. Nach mehreren Tagen wurde der verseifte Ester wie oben aufgearbeitet. Der Schmelzpunkt des aus Benzol-Petroläther umkristallisierten Esters war 146°. Die Drehung in Alkohol des über den methylierten Ester gereinigten aktiven Phtalesters betrug wieder $[\alpha]_D$ — 17,7°.

1,96 g des methylierten Phtalesters $[\alpha]_D$ + 10,1° wurden, in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 7,98 ccm 0,756/10-n KOH partiell verseift. Der erhaltene saure Phtalester wurde mehrere Male aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, Schmp. 146°. Drehung desselben in absol. Äthylalkohol:

$[\alpha]_D^{20,5°}$ + 17,47°
α_D + 0,62°

im 2 dm-Rohr; 0,08887 g Subst. auf 5 ccm Lösung. t = 20,5°.

Verseifung der optisch aktiven sauren Phtalester, Schmp. 146°.

7 g des über sein Methylderivat gereinigten Phtalesters $[\alpha]_D$—17,7° wurden mit einem Überschuß von 20%ig. Kalilauge 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen, ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren desselben wurde der Alkohol im Vakuum destilliert. Das cis-β-Dekalol erstarrte sofort. Schmelzpunkt 38°, der beim Wiedererstarren und Wiederaufschmelzen derselbe blieb. Dann wurde das optisch aktive cis-β-Dekalol 38° 10 Min. lang im Wasserbad bei 50° gehalten, sofort in Eis gesteckt und wieder nach sofortiger Kristallisation der Schmelzpunkt zu 38° bestimmt. Anschließend wurde der optisch aktive Alkohol ¾ Std. lang im Wasserbad von 60° gehalten. Es trat ebenfalls nach langsamem und raschem Abkühlen bei erneut vorgenommener Schmelzpunktsbestimmung keine Depression ein. Ausbeute an optisch aktivem cis-β-Dekalol 38 rund 4 g.

Spezifische Drehungen:

I. in Alkohol:

$[\alpha]_D^{21°}$ + 12,5°
α_D + 1,05°

im 2 dm-Rohr; 0,2086 g Substanz in 5 ccm-Lösung; t = 21°.

$[\alpha]_D^{21°}$ + 12,42°
α_D + 0,52°

im 2 dm-Rohr; 0,1046 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 21°.

II. in Benzol:

$[\alpha]_D^{21°}$ + 3,94°
α_D + 0,33

im 2 dm-Rohr; 0,2092 g Substanz in 5 ccm Lösung; t = 21°.

III. in Cyclohexan (F = 6,02°):

$[\alpha]_D^{22,5°} + 4,24°$

$\alpha_D + 0,18$

im 2 dm-Rhr; 0,1060 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 22,5°. Die spezifische Drehung ist mithin stark vom Lösungsmittel abhängig.

1 g des über sein Methylderivat gereinigten Phtalesters $[\alpha]_D + 17,47°$ wurde mit 20%iger Kalilauge, wie oben beschrieben, verseift und aufgearbeitet. Der im Vakuum destillierte optisch aktive Alkohol kristallisierte sofort. Schmelzpunkt 38°. Er zeigte die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes, wie sie beim inaktiven Alkohol beobachtet und erhalten worden war, auch nach verschiedener Behandlung der Schmelze nicht und zeichnete sich durch große Kristallisationsgeschwindigkeit aus.

Spezifische Drehung in abs. Alkohol:

$[\alpha]_D^{22,5°} - 12,41°$

$\alpha_D - 0,26°$

im 2 dm-Rohr; 0,0524 g Substanz auf 5 ccm Lösung; t = 22,5°.

Geruch der optisch aktiven cis-β-Dekalole 38°.

cis-β-Dekalol 38° (d) $[\alpha]_D^{21°} + 12,5°$

riecht schwächer als die l-Form, etwas schwach kratzend, ein wenig an Dekalon erinnernd.

cis-β-Dekalol 38 (l) $[\alpha]_D^{22,5} - 12,41°$;

riecht süßlich mild, ziemlich intensiv, dem Racemat-Geruch ähnlich.

Das Verhalten der optischen Antipoden beim Schmelzen und Kristallisieren.

Von der d- und l-Form der optisch aktiven cis-β-Dekalole 38 wurden je 2 gleich große Einwagen (10 mg) gemacht, um das Verhalten ihrer Mischungen beim Schmelzen und Kristallisieren beobachten zu können. Die Einwagen der d- und l-Form wurden mit

d_{Ia} und d_{Ib}, l_{Ia} und l_{Ib}

benannt. Es ergab sich folgendes Bild:

$d_{Ia} + l_{Ib}$: Ihre groben Kristalle wurden auf 20° erwärmt; zunächst trat keine Veränderung ein. Nach 2 Minuten machte sich ein langsames Zusammenschmelzen an den Rändern bemerkbar bei einer Badtemperatur von 20—21°. Nach 5 Minuten wurden sie in Eis gestellt, 10 Minuten lang; dabei trat keine weitere Veränderung ein. Wieder in das Wasserbad von 20° 5 Minuten lang gesteckt, konnte ein weiteres Zusammenschmelzen beobachtet werden. Nach 6 Minuten langem Verweilen bei 23°

trat rascheres Zusammenschmelzen ein. Nach 10 Minuten bei 25—26° war die Kristallmasse in eine zähe Flüssigkeit eingebettet. Diese Kristallmasse wurde nun, nachdem sie nach 10 Minunten langem Verweilen bei 28° kleiner geworden war, 10 Min. lang in Eis gesteckt, ohne sich dabei zu verändern. Dann wurde sie bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Aus diesen Beobachtungen ist ersichtlich, daß das Gemisch der gröberen Kristalle bei 20° sich nur sehr langsam verflüssigt und erst bei 25—26° rascher zusammenschmilzt, also einen unscharfen Schmelzpunkt besitzt.

$^{d\ Ib} + {}^{l\ Ia}$: Diese beiden Antipoden wurden bei 20° innig mit dem Spatel vermengt; dabei trat rasche Verflüssigung ein. Nach etwa 2 Minuten waren sie vollständig verflüssigt. Nach 5 Min. langem Verweilen in Eis wurden sie wieder vollständig fest und wurden im Eisschrank aufbewahrt.

Das Verhalten des flüssigen (d + l) Dekalols beim Kristallisieren und Schmelzen war folgendes:

Beim schnellen Abkühlen in Eis erstarrte es sehr langsam zu einem Eutektikum vom Schmp. 18°, in dem die d- und l-Form des cis-β-Dekalols sich nebeneinander in kleinen, feinen Kristallen ausschied. Der Schmelzpunkt des Eutektikums war scharf wegen der innigen Vermengung der Antipoden. Es zeigte sich, daß das Eutektikum, oberhalb seines Schmelzpunktes aufbewahrt, in der Schmelze langsam das Racemat bildet. Wird es dagegen unterhalb seines Schmelzpunktes gehalten, so scheint die Bildung des Racemats bald einzusetzen.

Die vorgenommene Untersuchung über den Schmelzpunkt des Racemats an einem Präparat, das mehrere Jahre hindurch aufbewahrt worden war, ergab folgendes Bild:

Beim Eintauchen des Racemats in ein Wasserbad von 32° trat sofort vollständiges Schmelzen ein. Dagegen begann es bei langsamem Erhitzen bei 31° zu schmelzen, erstarrte jedoch bei langsamem weiteren Erwärmen wieder vollständig und schmolz dann erst bei 37°. Dieser Schmelzpunkt von 37° war schon früher einmal von W. Hückel und K. Kumetat[1]) an einem Präparat beobachtet worden.

Aus den neu vorgenommenen Untersuchungen ist ersichtlich, daß tatsächlich der Schmelzpunkt 18° dem racemischen Gemisch, der Schmelzpunkt 31 und 37° dem Racemat zukommt. Damit hat die s. Zt. beobachtete[1]) Schmelzpunktsanomalie des niedrig schmelzenden cis-β-Dekalols ihre Erklärung gefunden.

1) W. Hückel u. K. Kumetat, B. *67*, 1890 (1934).

Zusammenstellung der Ergebnisse.

cis-Amin + 15°.

Umsetzung mit

d-Kampfer-β-Sulfonsäure (6 oder 1[1]) mit 1½ Kristallwasser

$[\alpha]_D^{20,5}$ + 21,15° (H_2O)

Dekalylamin-Kampfersulfonate

$[\alpha]_D^{20,5°}$ + 31,45° (C_2H_5OH); $[\alpha]_D^{18,5°}$ + 15,14° (C_2H_5OH)

Dekalylamin-Hydrochlorid

$[\alpha]_D^{20,5°}$ + 15,49° (H_2O); $[\alpha]_D^{20,5°}$ — 15,53° (H_2O)

Benzoyl-Dekalylamin, Schmp. 205°

$[\alpha]_D^{20,5°}$ + 1,72° ($CHCl_3$); $[\alpha]_D^{21,5°}$ — 1,68° ($CHCl_3$)

Umsetzung mit α-Br-Kampfer- π-Sulfonsäure

$[\alpha]_D^{21°}$ + 85° (H_2O)

Dekalylamin-Br-Kampfersulfonate

$[\alpha]_D^{20°}$ + 73,4°; (C_2H_5OH) $[\alpha]_D^{20°}$ + 61,5° (C_2H_5OH)

Dekalylamin-Hydrochloride

$[\alpha]_D^{19°}$ + 15,45°; (H_2O) $[\alpha]_D^{20,5°}$ — 15,40° (H_2O)

Amin 30,5°.

Acetyl-Dekalylamin, Schmp. 173°

$[\alpha]_D^{21°}$ + 21,44°; (C_2H_5OH) $[\alpha]_D^{23°}$ — 21,35° (C_2H_5OH)

Dekalol.

saures Dekalylamin-Phtalat 146°

$[\alpha]_D^{20,8°}$ — 17,77°; (C_2H_5OH) $[\alpha]_D^{20,5°}$ + 17,49° (C_2H_5OH)

Dekalylamin-methyl-Phtalat, Schmp. 50°

$[\alpha]_D^{20°}$ — 10,22°; (C_2H_5OH) $[\alpha]_D^{19°}$ + 10,1° (C_2H_5OH)

$[\alpha]_D^{21,5°}$ — 9,34°; ($CHCl_3$)

Dekalol 38.

doppelte Konzentration

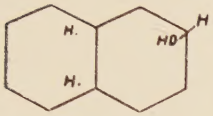
$[\alpha]_D^{21°} + 12{,}5°$; (C_2H_5OH)

einfache Konzentration

$[\alpha]_D^{21°} + 12{,}42°$; (C_2H_5OH)

$[\alpha]_D^{22{,}5°} - 12{,}41°$ (C_2H_5OH)

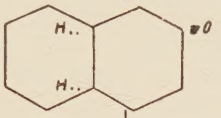
Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.



cis - : - Dekalol 18°
Saures Phtalat 153°
Methyl - " 61°

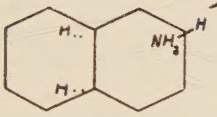
cis - β - Dekalol 105°

oxydiert

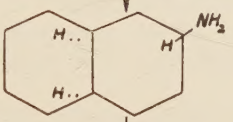


cis - β - Dekalon - 14°

hydriert

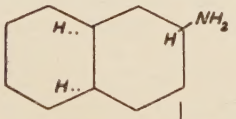


cis - β - Dekalylamin
Benzoylverb.: 127°



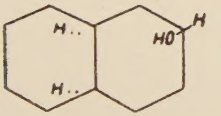
cis - β - Dekalylamin + 15°
Benzoylverb.: 202°
Acetylverb. " 153°

gespalten in die optischen Antipoden.

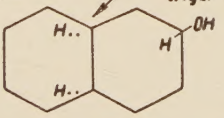


cis - β - Dekalylamin, optisch aktiv + 32,5°
Benzoylverb.: 205°
Acetylverb.: 173°

90% — 10% — Umsetzung mit salpetriger Säure



cis - β - Dekalol 38°, optisch aktiv
Saures Phtalat: 146°
Methyl - " : 50°



cis - β - Dekalol, optisch aktiv
Methylphtalat: 58°

Lebenslauf.

Ich, Charlotte Kühn, wurde am 3. 11. 1908 als Tochter des Telegraphen-Inspektors Fritz Kühn und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Völkel, beide arischer Abkunft, in Breslau geboren. Zuerst besuchte ich in Breslau die Volksschule, daran anschließend in der Viktoriaschule das Lyceum und dann das Realgymnasium. Mein Abitur bestand ich 1932 am Reform-Realgymnasium der Jahn-Schule zu Forst i/L. Seit Beginn des S.S. 1932 studierte ich in Breslau alle Semester ohne Unterbrechung an der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität Chemie, wo ich im S.S. 1934 mein 1. Verbandsexamen und im S.S. 1935 mein 2. Verbandsexamen ablegte. Im Oktober 1935 begann ich die vorliegende Arbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Hückel, die ich im Oktober 1937 beendete.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Arndt, Biltz, Hückel, Koenigs, Meyer, Neunhoeffer, Schaefer, Slotta, Spangenberg.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet. Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Hückel danken für sein Interesse und die Förderung, die er mir und meiner Arbeit jederzeit hat zuteil werden lassen.